

EUROPEAN PATENT OFFICE

02

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06322522
PUBLICATION DATE : 22-11-94

APPLICATION DATE : 11-05-93
APPLICATION NUMBER : 05109592

APPLICANT : KOBE STEEL LTD;

INVENTOR : SATO HIROSHI;

INT.CL. : C23C 14/08

TITLE : HIGHLY CORROSION RESISTANT TI OR TI ALLOY MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain Ti or Ti alloy having superior corrosion resistance under various corrosive environments by forming an Al_2O_3 film of specific composition on the surface of Ti or Ti alloy by a dry plating method, etc.

CONSTITUTION: After an undercoat film composed of Ti oxide is formed on the surface of Ti or Ti-base alloy by oxidation treatment, a thin film of Al_2O_3 is formed by the dry plating method by using alumina as a target. In this thin Al_2O_3 film, the peak half-width of the (400) plane by thin film X-ray analysis is regulated to ≥ 1.5 . By forming this thin Al_2O_3 film, a member made of Ti or Ti-base alloy, having a surface excellent in corrosion resistance even under oxidizing corrosive environment, such as nitric acid, nonoxidizing corrosive environment, such as hydrochloric acid and sulfuric acid, and corrosive environment containing halogen gas, such as Cl gas and F gas, can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322522

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int. Cl.⁵
C 23 C 14/08

識別記号 片内整理番号
A 9271-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-109592

(22) 出願日 平成5年(1993)5月11日

(71) 出願人 (9999) 193

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 屋敷 貴司

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 杉崎 康昭

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 泊里 治夫

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 代理士 植木 久一

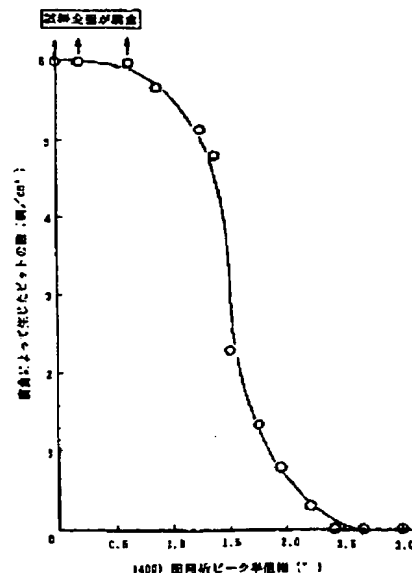
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐食性TiまたはTi合金材

(57) 【要約】

【構成】 TiまたはTi合金基材表面に、薄膜X線回折による(400)面のピーク半値幅が1.5°以上であるAl酸化物皮膜が形成されたものである高耐食性TiまたはTi合金材を与える。

【効果】 非酸化性酸やハロゲンガスを含む腐食環境下においても優れた耐食性を示すTiまたはTi合金材を提供し得ることになった。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 T₁またはT₁合金基材表面に、薄膜X線回折による(400)面のピーク半値幅が1.5°以上であるA₁酸化物皮膜が形成されたものであることを特徴とする高耐食性T₁またはT₁合金材。

【請求項2】 A₁酸化物皮膜がドライブレーティング法によって形成されたものである請求項1記載のT₁またはT₁合金材。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、塩素ガスやふっ素ガス等のハロゲンガスや塩酸、硫酸等の非酸化性酸等に対しても優れた耐食性を示す様に改良された高耐食性T₁またはT₁合金材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来よりT₁およびT₁合金（以下、T₁合金で代表する）は、種々の金属の中でも耐食性に優れたものであるとされており、化学プラント等の構造材料をはじめとして高耐食性の求められる分野で広く用いられている。しかしながら使用環境によっては、耐食性不良の問題もしばしば指摘されている。

【0003】即ちT₁合金は、特に硝酸等の酸化性腐食環境下および海水その他の塩化物を含有する腐食環境下においては、その表面に形成される酸化物（不働皮）皮膜の保護作用によって優れた耐食性を発揮する。しかしながら、塩酸や硫酸の様な非酸化性の腐食環境下においては、必ずしも満足のいく耐食性は得られない。また塩素ガスやふっ素ガス等のハロゲンガスを含む腐食環境下においては、T₁合金がこれらのガスと激しく反応してハロゲン化合物を作り、急速に腐食される。

【0004】こうした特殊な問題に対処するため、T₁に防食作用を示す種々の合金元素を含有させることによって、上記の様な腐食環境下においても耐食性を発揮し得る様なT₁基合金が開発され、一部では実用化が進められている。

【0005】その様なT₁基合金としては、たとえばTi-Pd合金やTi-Ni-Mo合金等が挙げられているが、これらの耐食性T₁基合金にしても、高温且つ高濃度の腐食環境下における耐食性は不十分である。

【0006】またT₁合金材を積極的に酸化処理し、表面に比較的厚肉の不働皮皮膜を形成することにより耐食性を高める方法も提案されたことがあるが、酸化性雰囲気下で形成される不働皮皮膜は非常に安定であるため、一旦酸化物皮膜が形成されるとそれ以上の酸化物は殆ど進まなくなり、その結果、酸化物皮膜は非常に薄肉でせいぜい数百〜数千オングストローム程度しかならず、前述の様な非酸性あるいはハロゲンガスを含む腐食環境下における耐食性改善策として十分な効果は期待できない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の様な事

情に若目してなされたものであって、その目的は、酸化性腐食環境はもとより、非酸化性腐食環境やハロゲンガス含有腐食環境下においても高レベルの耐食性を示す様なT₁またはT₁合金材を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る高耐食性T₁またはT₁合金材の構成は、T₁またはT₁合金基材表面に、薄膜X線回折による(400)面のピーク半値幅が1.5°以上であるA₁酸化物皮膜が形成されたものであるところに要旨が存在する。但し、この回折ピーク半値幅は、下地となるT₁またはT₁合金材の(011)面の回折ピーク半値幅が0.2〜1°の範囲となる測定条件下における値をいう。

【0009】

【作用】本発明者は、T₁またはT₁合金材に見られる前述の様な腐食環境下での耐食性を高める為の手段として、セラミックス材による表面被覆によって目的を達成することはできないかと考え、様々のセラミックスパルク材を非酸化性酸およびハロゲンガスを含む腐食環境に曝露もしくは浸漬することによって耐食性を調べた結果から、まず上記の様な腐食環境下においても比較的優れた耐食性を示すA₁酸化物を選択した。そして、T₁またはT₁合金表面へのA₁酸化物皮膜の成膜条件や酸化物の結晶構造までも考慮した耐食性向上策について研究を進めた。

【0010】その結果、前述の様な腐食環境下におけるA₁酸化物皮膜の耐食性は、成膜法や成膜条件等で変わってくる薄膜X線回折による(400)面のピーク半値幅と密接な関連を有していること、そしてこのピーク半値幅が大きくなるほどA₁酸化物皮膜の耐食性は向上し、その値が1.5°以上になると前述の様な腐食環境下においても非常に優れた耐食性を示すことが確認された。

【0011】ちなみに図1は、多くの実験データから純T₁基板上に形成したA₁酸化物皮膜の(400)面のピーク半値幅と耐食性の関係を調べた結果を示したものであり、この図からも明らかである様に(400)面のピーク半値幅を1.5°以上にすることにより耐食性が著しく向上することが分かる。但しこの実験では基板表面に密着性向上のためのT₁酸化物下地皮膜を形成してから、その上に約0.7〜1μmのA₁酸化物皮膜を形成した。また耐食性試験のための腐食性ガスとしてはAr+5%Cl₂ガスとAr+5%HClガスの2種（いずれも露点は-70℃以下）を用い、これらの腐食性ガスをか内に連続的に流しながら（流量100Ncc/min）250℃で4時間放置したときに発生した腐食孔の数によって耐食性を評価した。

【0012】この様にピーク半値幅によって耐食性が著しく変わってくる理由としては、該ピーク半値幅が大き

くなるにつれて結晶性が低下し、その結果A1酸化物皮膜の欠陥発生起点となる純Ti基材上の表面凹凸（たとえば結晶粒界、研磨目、付着した塵埃等）に対するなじみがよくなり、皮膜が剥れ等を起こし易くなるばかりでなく、非酸化性酸溶液やハロゲンガス等との反応性や遮蔽性も向上するためと考えられる。

【0013】上記の様なピーク半値幅を有するA1酸化物皮膜の形成法は特に制限されないが、最も一般的なものはドライレーティング法（たとえばスパッタ蒸着法、イオンレーティング法等のPVI）法およびCVI法等であり、成膜時の投入電力、基板バイアス電圧、真空度あるいは基板温度をコントロールすることによって目標とするピーク半値幅を得ることができる。この場合、TiまたはTi合金基板にあらかじめ酸化処理を施し、表面にTi酸化物よりなる下地皮膜を形成しておけば、基板をA1酸化物皮膜の密着性が一層高められるので好ましい。

【0014】本発明が適用される基材としては、純Tiのほか、合金元素としてPd、Ni、Mo、Al、V、Cr、Ru、Nb、Sn、Zr、Mn、Fe、Ta等の1種もしくは2種以上を含む種々のTi合金が挙げられ*

*その形状も、最も一般的な板状のほか、棒状、管状、線状その他種々の形状のものに適用できる。

【0015】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明の構成および作用効果をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0016】実施例

JIS2種相当の工業用純Ti板表面をバフ研磨した後、400℃×30分の大気酸化処理を施して表面にTi酸化物よりなる下地皮膜を形成し、これを基板として用いた。このTi基板に、Al:O₂ターゲットを用いたスパッタ蒸着法により、表1に示す成膜条件で同表に示す如く(400)面ピーク半値幅の異なる種々のA1酸化物皮膜（膜はいずれも約1μm）を形成した。尚表1におけるNo.13は、下地皮膜を形成しただけでA1酸化物皮膜を形成していない純Ti基材である。

【0017】

【表1】

No.	成膜パワー (W)	成膜時の真空度 ($\times 10^{-4}$ Torr)	基板温度 ($^{\circ}$ C)	(400)面回折ピーク 半値幅 ($^{\circ}$)		
本 発 明	①	300	1.5	室温	∞ (非晶質皮膜)	
	②	300	8.0	室温		3.5
	③	100	5.7	150		3.1
	④	300	8.0	100		2.4
	⑤	300	1.5	100		2.0
	⑥	400	8.0	300		2.3
	⑦	300	10.0	350		1.6
	⑧	300	8.0	200		1.5
比 較 材	⑨	300	1.5	200	1.4	
	⑩	300	1.5	300	0.9	
	⑪	300	8.0	400	0.3	
	⑫	400	0.7	450	0.1	
	⑬	—	—	—	—	

【0018】得られた各供試板を95%Ar+5%Cl₂混合ガスおよび95%Ar+5%HCl混合ガス（いずれも露点は-70℃以下、湿度は250℃）よりなる腐食雰囲気中に4時間曝露し、下記の基準で耐食性を評価した。結果を表2に示す。

【0019】（耐食性評価法）アルミニウム酸化物被覆Tiの場合、表面皮膜の腐食は殆ど起こらず、被覆欠陥を通して下地Tiが腐食する形態をとるため、腐食によって生じた孔形状のピットの数で耐食性を評価した。

尚、ピット数は肉眼で見えるものについてのみ数えた。

◎：優 …………… 0個/cm²

○：良 …………… 1個/cm² 未満

△：可 …………… 1個/cm² 以上2.5個/cm² 未満

×：不良 …………… 2.5個/cm² 以上5個/cm² 未満

××：極めて不良 …… 5個/cm² 以上

【0020】

【表2】

No.	Ar+5%Cl ₂ ガス中の耐食性	Ar+5%Cl ₂ ガス中の耐食性
本 発 明	①	○
	②	○
	③	○
	④	○
	⑤	○
	⑥	○
	⑦	○
	⑧	○
比 較 材	⑨	△
	⑩	×
	⑪	×
	⑫	×
	⑬	×

【0021】表1、2より次の様に考えることができる。まず表1より、1.5°以上の(400)面回折ピーク半値幅を得るための各条件は相互に関連しているものと思われ、各条件について個々に臨界的値を定めることはできないが、成膜時の真空度はやや高めに設定し、且つ基板温度も低温側に設定した方が、高めの回折ピーク半値幅が得られ易い傾向が見られる。

【0022】また表1、2より、Al酸化物皮膜の(400)面回折ピーク半値幅が1.5°を境にして耐食性は著しく変わり、該半値幅を1.5°以上とすることにより非常に優れた耐食性が得られることが確認できる。

【0023】また、Ti合金としてTi-0.15Pd合金およびTi-6Al-4Vを用いて上記と同様の実験を行なったところ、表1、2とほぼ同様の傾向が得ら

れ、(400)面回折半値幅が1.5°以上であるAl酸化物皮膜で被覆したものは、いずれも優れた耐食性を示すことが確認された。

【0024】

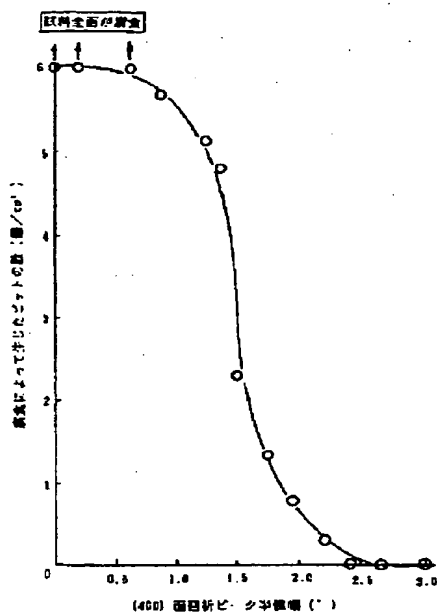
【発明の効果】本発明は以上のように構成されており、TiまたはTi合金材表面を(400)面回折ピーク半値幅が1.5°以上であるAl酸化物皮膜を被覆することによって、非酸化性酸やハロゲンガスを含む腐食環境下においても優れた耐食性を示すTiまたはTi合金材を提供し得ることになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】Ti合金基板上に形成されたAl酸化物皮膜の(400)面回折ピーク半値幅と耐食性の関係を示すグラフである。

特開平 6-322522

【註 1】



(72)発明者 佐藤 廣士
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内